



IB00/00290

PCT / IB 0 0 / 0 0 2 9 0

17.03.00

09/914746

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 22 MAR 2000

WIPO

PCT

(4)

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bern, 14. März 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter

de la Propriété Intellectuelle
Institut

Patentgesuch Nr. 1999 0507/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Verfahren zur Gewinnung von Methylalkohol aus Rohgas und Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Patentbewerber:
Emil A.J. Wieser-Linhart
Dossenweg 49
5020 Salzburg
AT-Oesterreich

Vertreter:
E. Blum & Co. Patentanwälte
Vorderberg 11
8044 Zürich

Anmeldedatum: 18.03.1999

Voraussichtliche Klassen: C07B, C07C



Verfahren zur Gewinnung von Methylalkohol aus Rohgas und
Anlage zur Durchführung des Verfahrens

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Methylalkohol aus einem schwefelwasserstoff- und methanhaltigem Rohgas. Sie betrifft weiter eine Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens.

10 Erdgas tritt an vielen Stellen der Erde zusammen mit Erdöl oder auch als reines Gasvorkommen auf. Währenddem reine Gasvorkommen im allgemeinen einer Nutzung zugeführt werden, ist dies bei gemischtem Anfall, d.h. wenn Erdgas zusammen mit Erdöl auftritt, kaum der
15 Fall. Üblicherweise wird daher bei einem solchen gemischten Anfall das Begleitgas lokal abgefackelt. Dadurch wird eine Menge an fossilem Brennstoff verschwendet und gleichzeitig werden erheblich Emissionen verursacht.

20 Das erste alternative Verfahren zur flüssigen Kohlenwasserstoffherstellung basiert auf der Herstellung von Synthesegas aus einer unvollständigen Verbrennung von Kohle (bekannt als das Fischer/Tropsch-Verfahren 1925) zu Wassergas, das im wesentlichen aus CO und H₂ besteht, das
25 in der Folge über eine Druckkatalyse zu Kohlenwasserstoffen synthisiert wird. Weitere bekannte, moderne Verfahren wie Lurgi - Ruhrchemie - Kölbel-Reinpreussen, Kölbel-Engelhart und auch weitere nutzen zusätzliche Ölrückstände und produzieren neben Kohlenwasserstoffen auch Methanol.
30

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie sehr teuer, aufwendig, und anlagetechnisch wartungsintensiv sind und einen hohen Energiebedarf haben und daher nicht wirtschaftlich sind.
35

Ziel der Erfindung ist, ein Verfahren zur Umwandlung von Rohgas in einen Werkstoff zu zeigen, das einfach und somit wirtschaftlich interessant ist.

5 Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Reinigungsstufe im Rohgas enthaltenes Hydrogensulfid durch eine mikrobielle Oxidation in Wasser und Schwefel aufgetrennt und der anfallende Schwefel abgeführt wird und dass nachfolgend in
10 einer zweiten und dritten Reinigungsstufe im entschwefelten Rohgas enthaltenes Methan durch eine weitere mikrobielle Oxidation zur Methylalkohol oxidiert wird.

 Die Anlage zur Durchführung des Verfahrens
15 ist gekennzeichnet durch eine der ersten Reinigungsstufe zugeordneten ersten berieselten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung mit aufgewachsenen sulfidoxidierenden Bakterien, in welcher Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung das Rohgas im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit geführt ist,
20 welche Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung einen ersten Waschwassersumpf aufweist, der über eine erste Sprühwasserleitung mit einer Sprühdüsenanordnung über dem Tropfkörper-Festbett in Verbindung steht, und der über eine Abzugsleitung mit einer Filterpresse mit einem nachgeschalteten Tank für das Filtrat in Verbindung steht, von
25 welchem Tank eine Kreislaufleitung zu einem beim Auslass für das entschwefelte Rohgas angeordneten Tropfenabscheider zurückführt, welche Abzugsleitung einen Anschluss zu einer Polyelektrolytquelle, welcher Tank einen Anschluss
30 zu einer Harnstoffquelle, einen Anschluss zu einer Quelle Phosphatsäure und einen Anschluss zu einer Natronlaugenquelle aufweist, wobei weiter im Raum zwischen dem Tropfkörper-Festbett und dem Waschwassersumpf ein Anschluss zur Frischluftzufuhr angeordnet ist.

35

Vorteilhafte Ausführungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Nachfolgend wird der Erfindungsgegenstand anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert.

5 Die einzige Figur zeigt ein Kreislaufdiagramm einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Vorerst ist zu bemerken, dass sich das be-
10 schriebene Verfahren und entsprechend die beschriebene Anlage auf die Umsetzung von schwefelwasserstoffhaltigem Bio- und Erdgas bezieht.

Vorerst wird die Anlage beschrieben. Die Anlage weist drei Reinigungsstufen auf, nämlich eine erste Reinigungsstufe 1, eine zweite Reinigungsstufe 17 und eine dritte Reinigungsstufe 32. Die erste Reinigungsstufe enthält eine erste Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung 2. Sie enthält ein erstes Tropfkörper-Festbett 6, oberhalb
20 welchem eine erste Sprühdüsenanordnung 5 für Waschwasser angeordnet ist. Unter dem ersten Tropfkörper-Festbett befindet sich ein erster Waschwassersumpf 3. Vom Waschwassersumpf 3 wird durch eine erste Sprühwasserleitung 4 der ersten Sprühdüsenanordnung 5 das Waschwasser zugeführt.
25 Das zu behandelnde Rohgas tritt beim Eintritt 59 in den Raum zwischen dem ersten Tropfkörper-Festbett 6 und dem ersten Waschwassersumpf 3 ein. Es ist somit ersichtlich, dass das zu behandelnde Rohgas im Gegenstrom zum Waschwasser geführt ist. Der erste Waschwassersumpf 3 ist über
30 eine Abzugsleitung 7 mit einer Kammerfilterpresse 8 verbunden. Die Bezugsziffer 13 bezeichnet einen Anschluss zu einer Polyelektrolytquelle. Die durch die Abzugsleitung 7 strömende Waschflüssigkeit wird somit mit Polyelektrolyt geflockt, so dass sie in der nachfolgenden Kammerfilterpresse 8 abfiltriert und entwässert werden kann. Das Filtrat strömt in einen unter der Filterpresse 8 angeordneten Tank 9. Vom Tank 9 führt eine Kreislaufleitung 10 zu

einem Tropfenabscheider 12, der beim Bereich des Auslasses 11 der ersten Reinigungsstufe 1 angeordnet ist.

In dieser ersten Reinigungsstufe 1 erfolgt
5 die Entschwefelung des Hydrogensulfids (H_2S) im zuströmenden Rohgas. Auf dem Tropfkörper-Festbett 6 sind sulfidoxidierende Bakterien aufgewachsen. Dieses Festbett wird kontinuierlich mit Kreislaufwasser aus dem Waschwassersumpf 3 berieselt. Dem Waschwassersumpf 3 wird über
10 den Anschluss 14 Harnstoff zur Versorgung mit Stickstoff (N), über den Anschluss 15 Phosphorsäure zur Versorgung mit Phosphor (P) und über den Anschluss 16 ein Alkali, beispielsweise Natronlauge oder Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) zugeführt. Diese Zugaben erfolgen dosiert, wobei mit der
15 Bezugsziffer 60 eine Messstelle angedeutet ist, welche den pH-Wert misst, um eine entsprechende Dosierung des zugeführten Alkali durchzuführen.

In den Raum zwischen dem ersten Tropfkörper-Festbett 6 und dem ersten Waschwassersumpf 3 wird, wie
20 mit dem Pfeil 22 angedeutet ist, Frischluft zudosiert, so dass eine dosierte Zufuhr von Sauerstoff erfolgt. Die Dosierung ist dabei derart gewählt, dass gerade der Bedarf der sulfid-oxidierenden Bakterien gedeckt wird. Da diese
25 Schwefelbakterien ein wesentlich höheres Oxidationspotential haben als andere Bakterien, erfolgt die Selektion automatisch, d.h. es ist sichergestellt, dass beinahe ausschliesslich die sulfidoxidierenden Bakterien im
Tropfkörper-Festbett 6 verbleiben.

30

Als Regelgrösse zur Dosierung der Luftzugabe, bzw. Sauerstoffzugabe, kann der restliche H_2S -Gehalt des aus der ersten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung 1 austretenden entschwefelten Gases verwendet werden.

35

Der Tropfenabscheider 12 beim Auslass 11 der ersten Reinigungsstufe 1 hält den Tropfenschlupf in Gren-

zen. Die erste Oxidationsstufe des Hydrosulfids ist elementarer Schwefel entsprechend der Beziehung $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. Aufgrund des Sauerstoffmangels wird der elementare Schwefel nicht weiter umgesetzt, sondern fällt fein dispers in der Waschflüssigkeit an, ist also im ersten Waschwassersumpf 3 vorhanden. Das den elementaren Schwefel fein dispers enthaltene Waschwasser strömt aus dem ersten Waschwassersumpf 3 über die Abzugsleitung 7 in die Filterpresse 8. Wie bereits ausgesagt, wird das Filtrat im Tank 9 gesammelt und von dort über die Kreislaufleitung 10 zum Tropfenabscheider 12 zurückgeführt.

Frischwasser wird automatisch nach dem Niveau des Tropfkörpersumpfes, d.h. Waschwassersumpfes 36, zugegeben und allfälliges Überschusswasser aus dem Filtrat-tank 9 abgeleitet.

Der in der Filterpresse ausgeschiedene Schwefel fällt als stichfester Kuchen an, der allgemein mit der Bezugsziffer 61 bezeichnet ist. Dieser weist einen geringen Biomassenanteil auf und kann in der chemischen Industrie, wie für eine Schwefelsäureproduktion oder auch in der Zellstoffindustrie als Rohstoff eingesetzt werden. Dabei wird der Schwefel allgemein zu SO_2 oder SO_3 verbrannt.

Das entschwefelte Rohgas strömt durch die Zufuhrleitung 19 der zweiten Reinigungsstufe 17 zu. Die Bezugsziffer 20 bezeichnet einen Anschluss zur Zufuhr von Frischluft. In dieser zweiten Reinigungsstufe 17 und der nachfolgenden dritten Reinigungsstufe 32 erfolgt eine Oxidation von Methan. Da der Schwefel nun in der ersten Reinigungsstufe 1 abgeschieden worden ist, kann dieser die Methanoxidation nicht stören.

35

Die zweite Reinigungsstufe 17 weist eine zweite Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung 18 auf. Unter

ihrem Tropfkörper-Festbett 25 ist ein zweiter Waschwassersumpf 23 angeordnet. Von diesem zweiten Waschwassersumpf 23 führt eine zweite Sprühwasserleitung 24 zur zweiten Sprühdüsenanordnung 38.

5

Es ist ersichtlich, dass das Rohgas beim oberen Abschnitt in die zweite Reinigungsstufe 17, d.h. oberhalb des zweiten Tropfkörper-Festbettes 25 einmündet, so dass hier das zu reinigende Gas im Gleichstrom mit dem Berieselungswasser strömt. Auf dem Tropfkörper-Festbett 25 ist eine Mischpopulation aus Bakterien und Hefen aufgewachsen, welche Mischpopulation vorwiegend die Methanoxydation durchführt.

10

Die Versorgung mit Stickstoff und Phosphor erfolgt im zweiten Waschwassersumpf 23 über den Anschluss 29 für eine Zufuhr von Harnstoff und einen Anschluss 30 zur Zufuhr von Phosphorsäure. Der Anschluss 31 bezeichnet die Zufuhr eines Alkalis, Natronlauge oder auch Kalkmilch (Ca, (OH)₂) zur Steuerung des pH-Wertes. Die Messstelle für die Messung des pH-Wertes ist mit der Bezugsziffer 21 aufgezeigt.

15

Vom zweiten Waschwassersumpf 23 verläuft eine Waschwasseraustrittsleitung 26 zur dritten Reinigungsstufe 32. Beim Gasauslass 27 dieser zweiten Reinigungsstufe ist wieder ein Tropfenabscheider 28 angeordnet.

30

Von diesem Auslass 27 verläuft eine Gaszufuhrleitung 34 zur dritten Reinigungsstufe 32, die eine dritte Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung 33 mit einem dritten Tropfkörper-Festbett 40 enthält. Die Bezugsziffer 35 bezeichnet einen Anschluss zur Zufuhr von Frischluft zum zur dritten Reinigungsstufe strömenden Gas.

35

Unter dem dritten Tropfkörper-Festbett 40 ist ein dritter Waschwassersumpf 36 angeordnet. Von diesem

führt eine dritte Sprühwasserleitung 37 zur dritten
Sprühdüsenanordnung 39.

Es ist somit ersichtlich, dass in der dritten
5 Reinigungsstufe 32 das Gas im Gegenstrom zum Waschwasser
geführt ist.

Beim dritten Waschwassersumpf 36 bezeichnet
die Bezugsziffer 41 einen Anschluss zu einer Alkali-
10 le, der Anschluss 46 die Verbindung zur einer Harnstoff-
quelle und die Bezugsziffer 47 den Anschluss zu einer
Phosphorsäurequelle. Die Bezugsziffer 62 bezeichnet die
pH-Messstelle.

15 Der dritte Waschwassersumpf 36 steht über ei-
ne Abzugsleitung 42 mit einer Kammer-Filterpresse 44 in
Verbindung. Dieser Abzugsleitung 42 ist wieder ein Polye-
lektrolyt zugeführt, wie mit dem Anschluss 43 angedeutet
ist, so dass das zur Filterpresse 44 strömende Waschwas-
20 ser geflockt ist. Das aus der Filterpresse 44 ausströmen-
de Filtrat wird im Tank 45 gesammelt.

Durch die dosierte Luftzufuhrzugabe (An-
schluss 35) und einer Steuerung der Milieubedingungen in
25 der dritten Reinigungsstufe 32 kann die weitere Oxidation
des Methylalkohols zu Formaldehyd und Ameisensäure unter-
drückt werden. Das Methanol löst sich im Kreislaufwasser
zu einem Azeotrop. Dabei darf der Alkoholgehalt 10% nicht
übersteigen, da sonst eine toxische Hemmung der Mikroor-
30 ganismen auftritt. Somit wird das gelöste Methanol lau-
fend aus dem Kreislaufwasser entfernt.

Entsprechend steht der dritte Waschwasser-
sumpf 36 über eine Abzugsleitung 42 mit einer Filterpres-
35 se 44 in Verbindung. Das Filtrat aus der Filterpresse 44
strömt in den Tank 45.

In der Filterpresse 44 wird der gebildete Feststoff, der im wesentlichen aus Mikroorganismen, wie Bakterien, Hefen und Pilze, besteht abgetrennt. Die entstandene Biomasse ist mit der Bezugsziffer 63 aufgezeigt.

5

Diese Biomasse liegt in Form von entwässertem Überschussschlamm mit einer Konsistenz von 20 - 40% Trockensubstanz an. Da die Biomasse aus weitgehend stabilisierten Hefen besteht, kann sie nach einer Wäsche und einer Entfernung des Restmethanols als hochwertiges Protein, als Futtermittelzusatz verwendet werden.

In der dritten Reinigungsstufe 32 fällt CO_2 , N_2 und (dampfförmiges) H_2O an, welche Gase bzw. Dampf über den Entlüftungsauslass 48 entweichen.

Im Tank 45 wird das Filtrat, 5 - 10% methanolhaltige Wasser gesammelt und einer Mikrofiltervorrichtung 49 zugeführt. Die Abtrennung und Aufkonzentrierung des Methanols erfolgt nun kontinuierlich in einer Destillationskolonne 50. Die in dieser Destillationskolonne 50 notwendige Wärme zur Verdampfung wird durch eine externe Heizung 58 zugeführt. Die von der Mikrofiltervorrichtung 49 abströmende Flüssigkeit strömt durch den Wärmetauscher 54 und in die Destillationskolonne.

Von der Destillationskolonne 50 führt eine Flüssigkeitsauslassleitung 53 zurück zum Wärmetauscher 54 und von diesem verläuft eine Überführleitung 55 zu einem Tank 56. Von diesem Tank 56 führt eine Kreislaufleitung 57 zurück zum Tropfenabscheider 28 der zweiten Behandlungsstufe. Somit wird das Waschwasser im Kreislauf zwischen der zweiten Behandlungsstufe 17 und der dritten Behandlungsstufe 32 geführt.

35

Der Destillationsdampf wird von der Destillationskolonne 50 einem gekühlten Kondensator 51 zugeführt

und entsprechend niedergeschlagen. Das Methanol-Destillat wird schlussendlich im Tank 52 gesammelt. Dieses Einfachdestillat weist einen Methanolgehalt von 30 - 40% auf. Höhere Gehalte können offensichtlich durch Rektifikation
5 jederzeit hergestellt werden.

Aus dem ursprünglichen Rohgas ist nun Methanol (Methylalkohol) gewonnen worden. Methanol ist ein Grundstoff der chemischen Industrie. Beispielsweise beträgt in Deutschland die Produktion ca. 700'000 t/Jahr.
10 Methanol (CH_3OH) ist eine dünnflüssige, farblose, brennfähige Flüssigkeit, kann leicht entzündet werden und verbrennt mit einer bläulichen Flamme zu CO_2 und H_2O . Mögliche Einsatzgebiete für Methanol sind alternativer Ottokraftstoff,
15 Mischkomponente für Benzin, katalytische Umwandlung zu Benzin, synthetischer Rohstoff für die chemische Industrie. Weiter kann Methanol leicht zu einem "Reformer" in CO_2 und H_2 zerlegt werden; damit ist eine direkte Brennstoffzellenversorgung möglich.

20

Da das Verfahren unter Einsatz von Mikroorganismen arbeitet und der Schwefel, der die Methanoxidation stören würde, in der ersten Stufe abgeschieden wird, weist dieses Verfahren eine hohe Wirtschaftlichkeit bei
25 gleichzeitiger Umweltfreundlichkeit auf. Der Energie- und Chemikalienverbrauch ist niedrig und die Anlage kann modular am jeweiligen Anfallort errichtet werden und ist weitgehend automatisierbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Methylalkohol
5 aus einem schwefelwasserstoff- und methanhaltigem Rohgas, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Reinigungsstufe (1) im Rohgas enthaltenes Hydrogensulfid durch eine mikrobielle Oxidation in Wasser und Schwefel aufgetrennt und der anfallende Schwefel abgeführt wird, und dass
10 nachfolgend in einer zweiten (17) und dritten Reinigungsstufe (32) im entschwefelten Rohgas enthaltenes Methan durch eine weitere mikrobielle Oxidation zu Methylalkohol oxidiert wird.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrogensulfid in einem von im Kreislauf geführten Wasser berieselten ersten Tropfkörper-Festbett (6) mit sulfidoxidierenden Bakterien oxidiert wird, welchem Kreislaufwasser zur Versorgung mit Stickstoff und Phosphor Harnstoff und Phosphorsäure und zum
20 Einhalten des pH-Wertes ein Alkali zudosiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Rohgas mittels einer dosierten Luftzugabe Sauerstoff in einer begrenzten Menge zugeführt wird, die nicht mehr als den Bedarf der sulfidoxidierenden Bakterien deckt, wobei der H_2S -Gehalt des aus dem ersten
25 Tropfkörper-Festbett (6) austretenden Rohgases gemessen und als Regelgrösse für die Luftzugabe verwendet wird.

30 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Kreislaufwasser diskontinuierlich Waschflüssigkeit abgezogen, mit Polyelektrolyt geflockt und in einer Filterpresse (8) abfiltriert und entwässert
35 wird, und das Filtrat dem Kreislaufwasser zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mikrobielle Oxidation des Methans in der zweiten (17) und dritten Reinigungsstufe (32) in jeweils einem von im Kreislauf geführten Wasser berieselter Tropfkörper-Festbett (25; 40) mit einer Mischpopulation aus Bakterien und Hefen erfolgt, wobei dem Kreislaufwasser beider Reinigungsstufen (17; 32) zur Versorgung mit Stickstoff und Phosphor Harnstoff und Phosphorsäure und zum Einhalten des pH-Wertes ein Alkali zudosiert wird.

10

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass dem entschwefelten Rohgas jeweils vor dem Eintritt in ein Tropfkörper-Festbett (25; 40) mittels einer dosierten Luftzugabe Sauerstoff in einer begrenzten Menge zugeführt wird, die nicht mehr als den Bedarf der Mischpopulation aus methanoxidierenden Bakterien und Hefen deckt, um eine weitere Oxidation des gewonnenen Methylalkohols zu Formaldehyd mit Ameisensäure zu unterdrücken, wobei der Methangehalt des Reingases nach dem Austritt aus dem Tropfkörper-Festbett (40) der dritten Reinigungsstufe (32) gemessen und als Regelgrösse für die Luftzugabe verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass alternierend in beiden Stufen (17; 32) abhängig vom gemessenen Methangehalt des Reingases aus dem Kreislaufwasser Waschflüssigkeit abgezogen, mit Polyelektrolyt geflockt und in einer Filterpresse (44) und durch Mikrofiltration von Feststoffen befreit wird.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Abtrennung und Aufkonzentrierung des Methanols das methanolhaltige Wasser nach der Mikrofiltration aufgeheizt, in einer Destillationskolonne (50) destilliert und in einem Kondensator (51) niedergeschlagen und das Destillat einem Produktbehälter (52) zugeführt wird.

35

9. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine der ersten
5 Reinigungsstufe (1) zugeordneten ersten berieselten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (2) mit aufgewachsenen sulfidoxidierenden Bakterien, in welcher Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung das Rohgas im Gegenstrom zur Wasch-
flüssigkeit geführt wird, welche Tropfkörper-Festbett-
10 Vorrichtung einen ersten Waschwassersumpf (3) aufweist, der über eine erste Sprühwasserleitung mit einer ersten Sprühdüsenanordnung (5) über dem Tropfkörper-Festbett (6) der ersten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (2) in Ver-
bindung steht, und der über eine Abzugsleitung (7) mit
15 einer Filterpresse (8) mit einem nachgeschalteten Tank (9) für das Filtrat in Verbindung steht, von welchem Tank (9) eine Kreislaufleitung (10) zu einem beim Auslass (11) für das entschwefelte Rohgas angeordneten Tropfenabscheider (12) zurückführt, welcher Abzugsleitung (7) einen An-
20 schluss (13) zu einer Polyelektrolytquelle, welcher erste Waschwassersumpf (3) einen Anschluss (14) zu einer Harnstoffquelle einen Anschluss (15) zu einer Quelle Phosphorsäure und einen Anschluss (16) zu einer Alkaliquelle aufweist, wobei weiter zum Raum zwischen dem Tropfkörper-
25 Festbett (6) und dem Waschwassersumpf (3) ein Anschluss (22) zur Frischluftzufuhr angeordnet ist.

10. Anlage nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch eine der zweiten Reinigungsstufe (17) zugeordneten
30 zweiten berieselten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) mit einem zweiten Tropfkörper-Festbett (25) mit einer aufgewachsenen Mischpopulation aus Bakterien und Hefen zur Durchführung der Methanoxidation, welche zweite Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) über eine Zufuhr-
35 leitung (19) mit einem Anschluss (20) zur Frischluftzufuhr mit dem Auslass (11) der ersten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (2) in Verbindung steht, in welcher

zweiten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) das entschwefelte Rohgas im Gleichstrom zur Waschflüssigkeit geführt ist, welche zweite Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) einen zweiten Waschwassersumpf (23) aufweist, der
5 über eine zweite Sprühwasserleitung (24) mit einer zweiten Sprühdüsenanordnung (38) über dem zweiten Tropfkörper-Festbett (25) in Verbindung steht, an welchem zweiten Waschwassersumpf (23) eine Waschwasseraustrittsleitung (26) anschliesst, wobei zwischen dem zweiten Tropfkörper-
10 Festbett (25) und dem zweiten Waschwassersumpf (23) ein beim Auslass (27) für das behandelte Gas vorhandener Tropfenabscheider (28) angeordnet ist, und wobei der zweite Waschwassersumpf (23) einen Anschluss (29) zu einer Harnstoffquelle, einen Anschluss (30) zu einer Quelle
15 Phosphorsäure und einen Anschluss (31) zu einer Alkali- quelle aufweist.

11. Anlage nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch eine der dritten Reinigungsstufe (32) zugeordneten
20 dritten berieselten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33) mit einem dritten Tropfkörper-Festbett (40) mit einer aufgewachsenen Mischpopulation aus Bakterien und Hefen zur abschliessenden Durchführung der Methanoxidation, welche dritte Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33) über
25 eine Zufuhrleitung (34) mit einem Anschluss (35) zur Frischluftzufuhr mit dem Auslass (27) für das behandelte Gas der zweiten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) in Verbindung steht, in welcher dritten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33) das zu behandelnde Gas im Ge-
30 genstrom zur Waschflüssigkeit geführt ist, welche dritte Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33) einen dritten Waschwassersumpf (36) aufweist, der über eine dritte Sprühwasserleitung (37) mit einer Sprühdüsenanordnung (39) über dem dritten Tropfkörper-Festbett (40) in Ver-
35 bindung steht, welche dritte Sprühwasserleitung (39) einen Anschluss (41) zu einer Alkaliquelle aufweist, von welcher dritten Sprühwasserleitung (37) eine Abzugslei-

tung (42) abgezweigt ist, welcher Abzugsleitung (42) die Waschwasseraustrittsleitung (26) des zweiten Waschwassersumpfes (23) der zweiten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) zugeführt ist, einen Anschluss (43) zu
5 einer Elektrolytquelle aufweist und zu einer Filterpresse (44) mit einem nachgeschalteten Tank (45) für das Filtrat in Verbindung verläuft, welcher dritte Waschwassersumpf (36) einen Anschluss (46) zu einer Harnstoffquelle, einen Anschluss (47) zu einer Quelle Phosphorsäure und einen
10 Anschluss (41) zu einer Alkaliquelle aufweist, und welche dritte Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33) oberhalb des Tropfkörper-Festbettes (40) einen Entlüftungsauslass (48) aufweist.

15 12. Anlage nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine in Strömungsrichtung des Waschwassers dem Tank (45) der dritten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33) folgende Mikrofiltervorrichtung (49), die von einem Wärmetauscher (54) und einer beheizten Destillationskolonne (50) gefolgt ist, an welcher ein Kondensator (51)
20 und ein Tank (52) für das Methanol enthaltende Destillat anschliesst.

13. Anlage nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass von der Destillationskolonne (50) eine
25 Flüssigkeitsauslassleitung (53) zum Wärmetauscher (54) führt, der weiter über eine Überführleitung (55) mit einem Tank (56) verbunden ist, von welchem Tank (56) eine Kreislaufleitung (57) zum Tropfenabscheider (28) der
30 zweiten Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (18) verläuft.

Zusammenfassung

In einer ersten Reinigungsstufe (1) wird im
5 Rohgas enthaltenes Hydrogensulfid durch eine mikrobielle
Oxidation in Wasser und Schwefel aufgetrennt. Das im ent-
schwefelten Rohgas enthaltene Methan wird in einer zwei-
ten (17) und einer dritten Reinigungsstufe (32) durch ei-
ne weitere mikrobielle Oxidation zu Methylalkohol oxi-
10 diert. Die erste Reinigungsstufe (1) enthält eine erste
Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (2). Die zweite Reini-
gungsstufe (17) enthält eine zweite Tropfkörper-Festbett-
Vorrichtung (18). Die dritte Reinigungsstufe (32) enthält
eine dritte Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (33). Die
15 erste Tropfkörper-Festbett-Vorrichtung (2) enthält Mikro-
organismen, welche die Oxidation von H_2S zu Schwefel
durchführen. Die zweite (18) und dritte Tropfkörper-
Festbett-Vorrichtung (33) enthalten eine Mischpopulation
aus Bakterien und Hefen, welche vorwiegend die Methanoxi-
20 dation durchführt. Das aus dem Waschwassersumpf (36) der
dritten Reinigungsstufe (32) austretende Waschwasser wird
in einer Filterpresse (44) filtriert. Das Filtrat durch-
strömt eine Mikrofiltervorrichtung (49) und tritt in eine
Destillationskolonne (50) ein. Der Destillationsdampf
25 wird in einem Kondensator (51) niedergeschlagen und das
Destillat in einem Produkttank (52) gesammelt. Dieses De-
stillat weist einen Methanolgehalt von 30 - 40% auf.

(einzige Figur)

